

(11)Publication number:

2001-234165

(43) Date of publication of application: 28.08.2001

(51)Int.CI.

C09K 11/59 C09K 11/08 // H01J 11/02

(21)Application number: 2000-048062

(71)Applicant: NEMOTO & CO LTD

(22)Date of filing:

24.02.2000

(72)Inventor: SADO TAKESHI

OISHI TAKAYA AOKI YASUSHI

(54) VACUUM ULTRAVIOLET-EXCITED FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a vacuum

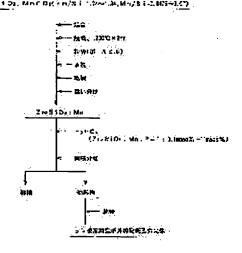
ultraviolet-excited fluorescent substance represented by

the formula: Zn2SiO4: Mn showing a high brightness and

a short afterglow period.

SOLUTION: Zinc oxide, silicon oxide and manganese carbonate are mixed in a molar ratio of Zn to Zi of from 1.24 to 1.94 and a molar ratio of Mn to Zn of from 0.0475 to 0.07. The mixed powder is calcined at 1,200° C for 3 hr, and the obtained calcined product is ground and dispersed in a ball mill, washed with water and dried to yield a powder of the vacuum ultraviolet-excited fluorescent substance essentially comprising Zn2SiO4: Mn. The vacuum ultraviolet- excited fluorescent substance powder is mixed with a phosphoric acid solution to form a Zn3(PO4)2.nH2O (wherein (n) is a natural number) layer on the surface of the Zn2SiO4: Mn particle. This realizes a high luminous efficiency and a high color rendering property by enabling high brightness

and green luminescence with a vacuum ultraviolet ray



having a relatively short wavelength. Therefore, the afterglow period is shortened, and the brightness retention is improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-234165 (P2001-234165A)

(43)公開日 平成13年8月28日(2001.8.28)

| (51) Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | FΙ | | テーマコート [*] (参考) |
|---------------------------|-------|------|------|-------|--------------------------|
| C09K | 11/59 | CPR | C09K | 11/59 | CPR 4H001 |
| | 11/08 | | | 11/08 | G 5C040 |
| | | | | | Н |
| // H01J | 11/02 | | H01J | 11/02 | В |

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 13 頁)

| (21)出願番号 | 特顧2000 - 48062(P2000 - 48062) | (71) 出願人 390031808 根本特殊化学株式会社 |
|----------|--------------------------------|--|
| (22)出願日 | 平成12年2月24日(2000.2.24) | 東京都杉並区上荻1丁目15番1号 丸三と |
| | | (72)発明者 佐戸 武史 東京都杉並区上获 1 - 15 - 1 丸三ピル 根本特殊化学株式会社内 |
| | | (72)発明者 大石 貴也 東京都杉並区上获 1 - 15 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内 |
| | | (74)代理人 100062764 弁理士 棒澤 襄 (外2名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起型蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 高輝度および短残光性の一般式がZn2Si O₄:Mnである真空紫外線励起型蛍光体を提供する。 【解決手段】 酸化亜鉛、酸化珪素および炭酸マンガン を混合する。配合比は、Siに対するZnのモル比が 1. 24以上1. 94以下、Znに対するMnのモル比 が0.0475以上0.07以下とする。混合した粉末 を1200℃で3時間焼成する。焼成物をボールミルに て粉砕・分散し、水洗後に乾燥して、ZngSiOa: Mnを主成分とする真空紫外線励起型蛍光体の粉末を得 る。真空紫外線励起型蛍光体の粉末をリン酸水溶液と混 合し、Zn₂SiO₄:Mnの粒子表面にZn₃(PO 4)₂・nH₂O(n:自然数)の層を被覆形成する。 比較的波長の短い真空紫外線でも輝度が高く明瞭に緑色 に発光し発光高効率および高演色性を向上できる。残光 時間を短くでき短残光性を向上でき、輝度維持率も向上 できる。

ZnO、SiOs、MnCOs(Zn/Si=1.24—1.84,Mn/Si=0.0475~0.07) - 通合 - 地成、1200°C×ボャ - 粉砕(ボールミル) - 水及 - で場 - では - では - では - (ZnzSiOa: Mn: P=1:0.1mass%~1mass%) - 西海分離 - ・ 取録 - ・ 取録 - ・ 取録 - ・ ・ 取録 - ・ ・ ・ 取録

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $Zn_2SiO_4:Mn$ で表される真空紫外線励起型蛍光体であって、

Znに対するMnのモル比が0.0475以上0.07以下であることを特徴とした真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項2】 亜鉛化合物、珪素化合物およびマンガン 化合物を主原料として反応させて得られる一般式が2n2SiO4:Mnで表される真空紫外線励起型蛍光体で あって、

前記マンガン化合物は、Znに対するMnのモル比が 0.0475以上0.07以下の割合であることを特徴 とした真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項3】 Siに対するZnのモル比が1.24以上1.94以下であることを特徴とした請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項4】 亜鉛化合物および珪素化合物を原料に用い、

前記亜鉛化合物および前記珪素化合物は、Siに対する Znのモル比が1.24以上1.94以下の割合である ことを特徴とした請求項1または2記載の真空紫外線励 起型蛍光体。

【請求項5】 リン酸が接触されたことを特徴とした請求項1ないし4いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項6】 表面にりん化合物が被覆形成されたことを特徴とした請求項1ないし5いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項7】 りん化合物が混合されたことを特徴とした請求項1ないし6いずれか―記載の真空紫外線励起型 蛍光体。

【請求項8】 りん化合物は、 Z_{n_3} (PO_4) $_2$ ・n H_2O (n:自然数)を主成分とすることを特徴とした請求項6または7記載の真空紫外線励起型蛍光体。

【請求項9】 Pとして $Zn_2SiO_4:Mn$ に対して0.1質量%以上11質量%以下であることを特徴とした請求項5ないし8いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、一般式がZn₂SiO₄:Mnで表され真空紫外線により励起する真空紫外線励起型蛍光体に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、例えば希ガス放電ランプや高負荷 蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネルなどに使用さ れ、キセノン、ヘリウム、ネオンなどの希ガスの放電に より生じる波長が約200nm以下の真空紫外線により 励起されて発光する真空紫外線励起型蛍光体として、

(Y, Gd) BO₃: Eu (赤色) やBaAl₁₂O₁₉: Mn (緑色)、BaMgAl₁₄O₂₃: Eu

(青色)、 $Zn_2SiO_4:Mn$ (緑色)などが知られている。

【0003】ところで、真空紫外線励起型蛍光体は、波長が比較的に短い真空紫外線により励起されて発光するので、紫外線の照射や放電に伴うイオン衝撃、放電により飛散する電極の金属材料が真空紫外線励起型蛍光体の表面に付着するなど、経時的に劣化して輝度が低下する現象がある。このため、例えばプラズマディスプレイパネルなどでは、3電極構造などにより電極構造を改良真空紫外線励起型蛍光体を保護するセル構造を設けて電極からり、空紫外線励起型蛍光体を保護するセル構造を設けて電極から発生するイオンなどを低減したり、盗装や乾燥における強光体のベーキング劣化を改良する目的で特開平8-319483号公報に記載のように真空紫外線励起型蛍光体の粒子表面にリン酸系化合物を被覆形成して保護するなどの構成が採られている。

【0004】しかしながら、これらセル構造や、電極への保護層の形成、真空紫外線励起型蛍光体の粒子表面の被覆などでは、例えばプラズマディスプレイパネルで要求される基本性能である発光高効率性や短残光性、高減色性の他に、経時変化に伴う輝度の低下が少なく長期間に亘って高輝度が得られる特性が十分に得られない。

【0005】一方、例えば特許第2678296号公報に記載の蛍光体として、 Zn_2SiO_4 の質量に対してMnが約0.1質量%以上約2.0質量%程度で混合された Zn_2SiO_4 : Mnを、切手などの印刷物を検知するためなどの印刷情報選別用蛍光体として使用する構成が知られている。そして、この特許第2678296号公報に記載の印刷情報選別用蛍光体は、酸化珪素(S iO_2)に対して酸化亜鉛(ZnO)を1.5 \sim 1.8で混合するとともに、 $MnoZn_2SiO_4$ の質量に対する混合量比があまり高くない約0.1質量%以上約2.0質量%程度として、特定の印刷部分に用いて10ms後の極めて短時間での高い残光性を検出することにより、特定印刷部分を識別している。

【0006】そして、この特許第2678296号公報に記載の蛍光体を真空紫外線励起型蛍光体に利用することも考えられるが、例えばプラズマディスプレイパネルでは、残光があると表示する画像の視認性が低下するおそれがあるとともに、高輝度を長期化に亘って維持する特性が不十分である。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の真空紫外線励起型蛍光体では、輝度の経時変化に伴う輝度の低下が少ない輝度維持特性が不十分である。また、他の用途に使用される各種蛍光体を利用する場合でも、輝度および輝度維持特性も不十分である問題がある。

【0008】本発明は、上記問題点に鑑みなされたもの

で、高輝度および短残光性が得られる真空紫外線励起型 蛍光体、また高輝度および短残光性が得られるとともに 高輝度を長期に亘って安定して得られる真空紫外線励起 型蛍光体を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】請求項1記載の真空紫外線励起型蛍光体は、一般式が $2n_2SiO_4:Mn$ で表される真空紫外線励起型蛍光体であって、2nに対するMnのモル比が0.0475以上0.07以下であるものである。

【0010】そして、Znに対するMnのモル比が0. 0475以上0.07以下とすることにより、波長が比較的短い真空紫外線でも、高輝度および短残光性が得られる。

【0011】ここで、Znに対するMnのモル比が0.0475より少ない、あるいは0.07より多くなると輝度が低下するおそれがあることから、Znに対するMnのモル比を0.0475以上0.07以下とする。

【0012】請求項2記載の真空紫外線励起型蛍光体は、亜鉛化合物、珪素化合物およびマンガン化合物を主原料として反応させて得られる一般式が $Zn_2SiO_4:Mn$ で表される真空紫外線励起型蛍光体であって、前記マンガン化合物は、Znに対するMnのモル比が0.0475以上0.07以下の割合であるものである。

【0013】そして、Znに対するMnのモル比が0. 0475以上0.07以下の割合となるように、亜鉛化合物、珪素化合物およびマンガン化合物を主原料として反応させることにより、波長が比較的短い真空紫外線でも、高輝度および短残光性が得られる。

【0014】請求項3記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体において、Siに対するZnのモル比が1.24以上1.94以下であるものである。

【0015】そして、Siに対するZnのモル比を1. 24以上1.94以下とすることにより、波長が比較的 短い真空紫外線でも、より高輝度が得られる。

【0016】ここで、Siに対するZnのモル比が1. 24より少ない、あるいは1.94より多くなると輝度 が低下するおそれがあることから、Siに対するZnの モル比を1.24以上1.94以下とする。

【0017】請求項4記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体において、亜鉛化合物および珪素化合物を原料に用い、前記亜鉛化合物および前記珪素化合物は、Siに対する2nのモル比が1.24以上1.94以下の割合であるものである。

【0018】そして、Siに対するZnのモル比が1. 24以上1.94以下の割合で亜鉛化合物および珪素化 合物を配合することにより、波長が比較的短い真空紫外 線でも、より高輝度が得られる。

【0019】請求項5記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1ないし4いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体において、リン酸が接触されたものである。

【0020】そして、リン酸を接触させることにより、 表面にりん化合物が被覆形成され、比較的波長が短い真 空紫外線の照射や放電の際のイオン衝撃などから保護さ れることにより長期に亘る安定した高輝度の維持が容易 に得られる。

【0021】請求項6記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1ないし5いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体において、表面にりん化合物が被覆形成されたものである。

【0022】そして、表面にりん化合物を被覆形成することにより、比較的波長が短い真空紫外線の照射や放電の際のイオン衝撃などから保護され、長期に亘って安定した高輝度が維持される。

【0023】請求項7記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項1ないし6いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体において、りん化合物が混合されたものである

【0024】そして、りん化合物を混合することにより、比較的波長が短い真空紫外線の照射や放電の際のイオン衝撃などから保護され、長期に亘って安定した高輝度が維持される。

【0025】請求項8記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項6または7記載の真空紫外線励起型蛍光体において、りん化合物は、 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O(n: els 数)$ を主成分とするものである。

【0026】そして、 Zn_3 (PO_4) $_2$ ・ nH_2O (n: 自然数)を主成分とするりん化合物を用いることにより、 $Zn_2SiO_4:$ Mnの発光特性を低下することなく長期に互る安定した高輝度の維持が容易に得られる。

【0027】請求項9記載の真空紫外線励起型蛍光体は、請求項5ないし8いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体において、PとしてZn₂SiO₄:Mnに対して0.1質量%以上11質量%以下であるものである。

【0028】そして、PとしてZ n_2 S i O_4 : M n に対して 0. 1質量%以上 1 1質量%以下の割合とすることにより、輝度を低下することなく長期に亘る安定した高輝度の維持が確実に得られる。

【0029】ここで、Pとして $Zn_2SiO_4:Mn$ に対して0.1質量%より少なくなると長期に亘る高輝度の維持が低下するおそれがあり、11質量%より多くなると励起や発光が妨げられて輝度が低下するおそれがあることから、Pとして $Zn_2SiO_4:Mn$ に対して0.1質量%以上11質量%以下の割合とする。

[0030]

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態における真空紫外線励起型蛍光体の製造工程について図1を 参照して説明する。

【0031】図1に示すように、まず、十分に乾燥して恒量となった亜鉛化合物として酸化亜鉛(ZnO)の粉末、珪素化合物として酸化珪素(SiO₂)の粉末、および、マンガン化合物として炭酸マンガン(MnCO₃)の粉末を適宜秤量し、例えば混合手段としてボールミルを用いて4~5時間程度混合する。なお、各原料の混合は、ボールミルにて湿式で混合したり、ボールミルにより混合する他に、共沈法や各金属をアルコキシドとしたものを原料に用い液相で混合するなど、いずれの

【0032】ここで、酸化亜鉛および酸化珪素は、Siに対するZnのモル比が1.24以上1.94以下となる割合で配合される。また、炭酸マンガンは、Znに対するMnのモル比が0.0475以上0.07以下となる割合で配合される。

方法でもできる。

【0033】そして、Siic対するZnのモル比が1.24より少なくなる割合で配合するとZnic対してSiiが過剰となり、またSiic対するZnのモル比が1.94より多くなる割合で配合するとZnii過剰となり、結晶性が優れた一般式が $Zn_2SiO_4:Mn$ で表される良好な真空紫外線励起型蛍光体が得られなくなって、波長が約200nm以下の比較的短い真空紫外線の照射による十分な輝度が得られなくなるおそれがある。このため、Siic対するZnのモル比が1.24以上1.94以下となる割合で配合する。

【0034】また、Znに対するMnのモル比が0.0475より少なくなると賦活剤などとして作用するMnが少なくなり十分な励起状態が得られなくなって輝度が低下するおそれがある。また、Znに対するMnのモル比が0.07より多くなると、真空紫外線では濃度消光が発生して輝度が低下するおそれがある。このため、Znに対するMnのモル比が0.0475以上0.07以下となる割合で配合する。

【0035】なお、亜鉛化合物および珪素化合物としては、酸化物に限らず焼成により酸化物となる他のいずれの化合物、例えば炭酸塩などでもできる。また、マンガン化合物についても、炭酸物に限らず他のいずれの化合物でもできる。

【0036】次に、混合された混合粉末を例えば大気中1200℃で3時間焼成し、一般式が2n₂SiO₄: Mnで表される真空紫外線励起型蛍光体を得る。なお、共沈法の場合には、一旦水分を除去した後に同様に焼成する。また、アルコキシドを原料とした場合には、混合後に水を加えて加水分解し、得られた水酸化物の沈殿物を分集して十分に水分を除去した後に同様に焼成する。

【0037】そして、十分に冷却された後に、焼成物を 例えば分散手段としてボールミルを用いて1時間程度湿 式で粉砕および分散し、水洗する。ここで、焼成された 焼成物の粉砕は、ボールミルに限らず、他のいずれの分 散装置を用いてもよい。

【0038】この後、粉砕され水洗された真空紫外線励起型蛍光体の粉末を脱水して恒量に達するまで十分に乾燥した後、篩にかけて例えば粒度分布がD-50で約2 μmの粒度となる可視光下では略乳白色の真空紫外線励起型蛍光体の粉末を得る。

【0039】次に、粒度調整された真空紫外線励起型蛍光体の粉末をりん化合物であるリン酸(H_3 PO4)と混合してリン酸処理し、沈殿する粉末を固液分離して分集し、水洗した後に乾燥して蛍光材料を得る。このリン酸処理により、真空紫外線励起型蛍光体である $Z_{n_2}S_{1}O_4:M_n$ の粒子表面に、りん化合物としての $Z_{n_3}(PO_4)_2\cdot n_H_2O(n:e)$ 1、特に $Z_{n_3}(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 2 は $Z_{n_3}(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 3 は $Z_{n_3}(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 4 とともに、 $Z_{n_2}S_{1}O_4:M_n$ 0 が主成分として生成して被覆された状態となるとともに、 $Z_{n_2}S_{1}O_4:M_n$ 0 が特に $Z_{n_3}(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 4 $Z_{n_3}(PO_4)_2\cdot 4H_2O$ 4 $Z_{n_3}(PO_4)_2\cdot 4H_2O$ 6 を主成分とする粒子が共存する状態となる。

【0040】ここで、PとしてZn2SiO4:Mnに 対して0.1質量%以上11質量%以下の割合となるよ うにりん化合物をZn2SiO4:Mnと反応させる。 そして、PとしてZn2SiO4:Mnに対して0.1 質量%より少なくなると、この蛍光材料を希ガス放電ラ ンプや高負荷蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネル に利用した際に、比較的に波長の短い真空紫外線の照射 による劣化、放電に伴うイオン衝撃や放電により飛散す る電極の金属材料が真空紫外線励起型蛍光体の粒子表面 に付着するなどにより経時的に劣化して長期に亘る安定 した高輝度が維持できなくなるおそれがある。また、P としてZn₂SiO₄:Mnに対して11質量%より多 くなると、粒子表面に形成されるZng (PO4)2・ nH₂O(n:自然数)の層により、真空紫外線や放電 によるイオンが Zn₂SiO₄: Mnに到達する割合が 低減し、励起や発光が妨げられて輝度が低下するおそれ がある。このため、PとしてZnzSiO4:Mnに対 して0.1質量%以上11質量%以下の割合とする。

【0041】なお、リン酸の他に、いずれのりん化合物を用いてもよい。また、 $PをZn_2SiO_4:Mn$ の粒子表面に反応させて生成する Zn_3 (PO_4) $_2\cdot nH_2O$ (n: 自然数)を被覆形成する他に、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の粒子表面に直接 Zn_3 (PO_4) $_2\cdot nH_2O$ (n: 自然数)を担持したり、真空紫外線励起型蛍光体の粉末に Zn_3 (PO_4) $_2\cdot nH_2O$ (n: 自然数)の粉末を混合して蛍光材料としてもよい。さらに、一旦リン酸と混合して接触させることにより表面のリンに対する活性を増大させてから別途りん化合物を被覆形成させるなどしてもよい。

【0042】そして、得られた蛍光材料を例えば有機材 料などのバインダと適宜混合して調製した塗料を印刷形 成するなどにより、希ガス放電ランプや髙負荷蛍光ラン プ、プラズマディスプレイパネルなどを形成する。

【0043】次に、上記実施の形態の作用を説明する。

【0044】 (実験例1) まず、真空紫外線により高輝 度が得られる一般式がZn2SiO4:Mnで表される 真空紫外線励起型蛍光体におけるZnとSiとのモル比 関係について検討する実験をした。

【0045】原料として、十分に乾燥して恒量となった 酸化亜鉛(ZnO)粉末100.9g、珪素化合物とし て酸化珪素 (SiO₂) 粉末60.08g、および、炭 酸マンガン (MnCO₃) 粉末10.0gを配合して適 宜混合後、大気中で1200℃で3時間焼成した。な お、この配合により、Siに対する2nのモル比(2n /Si)は1.24、Znに対するMnのモル比(Mn /Zn) は0.07である。

【0046】そして、冷却後にポールミルにて粉砕およ び分散し、水洗して乾燥した後に所定のメッシュの篩を 通過させて一般式がZn2SiO4:Mnで表される真 空紫外線励起型蛍光体(試料1-(1))を得る。ここ で、得られた真空紫外線励起型蛍光体の粒径は、図2に 示すように、D-10で0.51μm、D-50で2. $0.3 \, \mu \, \text{m}$, D = 9.0 \overline{c} 5. $1.8 \, \mu \, \text{m}$ 7 \overline{b} 3. \overline{c} 5. \overline{c} 7. D-10の値は、レーザ回折散乱法による粒度分布の測 定により、細かい側からの延べ体積積算値が全体積積算 値の10%に達する粒径、すなわち、粒径が細かい側か らの延べ体積積算値が10%となる位置で粒径が0.5 μmとなることを意味する。D-50の値も同様で、延 ベ体積積算値が全体積積算値の50%に達する粒径を表 し、D-90は延べ体積積算値が全体積積算値の90% に達する粒径を表す。

【0047】同様に、Znに対するMnのモル比(Mn /2n)を0.07で一定として表1に示すSiに対す るZnのモル比(Zn/Si)が異なる配合比で原料を 適宜配合して真空紫外線励起型蛍光体 (1-(2)~1-(7)) を得る。

[0048]

【表 1 】

| 試料 | ZnO | SiO, | MnCO, |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1-(1) | 100.9g(1.24mol) | 60.08g(1.00mol) | 10.0g(0.087mol) |
| 1-(2) | 109.1g(1.34mol) | 60.08g(1.00mol) | 10.8g(0.094nol) |
| 1-(3) | 117.2g(1.44mol) | 60.08g(1.00mol) | 11.6g(0.101mol) |
| 1-(4) | 125.4g(1.54mol) | 60.08g(1.00mol) | 12.4g(0.108mol) |
| 1-(5) | 133.5g(1.64mol) | 60.08g(1.00mol) | 13.2g(0.115mol) |
| 1-(6) | 141.6g(1.74mol) | 60.08g(1.00mol) | 14.0g(0.122mol) |
| 1-(7) | 149.8g(1.84mol) | 60.08g(1.00mol) | 14.8g(0.129mol) |

そして、この表1に基づく各種配合の真空紫外線励起型 蛍光体に、254nmにピーク波長を有する紫外線およ び146nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射し て輝度を測定した。なお、254nmにピーク波長を有 する紫外線は水銀ランプを用いて照射し、146 nmに ピーク波長を有する真空紫外線は真空紫外エキシマ光照 射装置(ウシオ電機株式会社製)を用いて照射した。ま

た、輝度の測定は、ミノルタカメラ株式会社製の輝度計 (商品名: LS-110) により測定した。その結果を 表2および図3に示す。なお、相対輝度は、試料1-(5) を 1 0 0 としたときの相対値である。

[0049]

【表2】

| | Zn ₂ SiO ₄ :Hn | | | | | |
|-------|--------------------------------------|-------|------------|----------------------|----------------------|--|
| 科話 | Zn/Si | Mn/2n | (Zn+Mn)/Si | 相対輝度 (%) 励起光254nm | 相対輝度 (%) 励起光146nm | |
| 1-(1) | 1.24 | 0.07 | 1.33 | 98 | 91 | |
| 1-(2) | 1.34 | 0.07 | 1.43 | 99 | 91 | |
| 1-(3) | 1.44 | 0.07 | 1.54 | 98 | 91 | |
| 1-(4) | 1.54 | 0.07 | 1.65 | 98 | 91 | |
| 1-(5) | 1.64 | 0.07 | 1.75 | 100 | 100 | |
| 1-(6) | 1.74 | 0.07 | 1.86 | 100 | 100 | |
| - (-) | | 1 | 4 40 | | | |

この表 2 および図 3 にオブ結果から、2 5 4 n mにと 1.97 | 87 | 85 | が1.74で最も輝度が ク波長を有する紫外線を照射した場合では、S i に対す

高く、この2n/Siが1.74に対する相対輝度も2

n/Siが1.24から1.74までの広い範囲でほぼ 同等の輝度で発光した。また、Zn/Siが1.84から相対輝度が大きく低下しはじめた。一方、146nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射した場合では、Zn/Siが1.74で最も輝度が高いものの、ほぼ同等に発光するのはZn/Siが1.64から1.74までの狭い範囲であった。なお、254nmにピーク波長を有する紫外線を照射した場合と同様に、Zn/Siが1.84から相対輝度が大きく低下しはじめた。

【0050】 次に、同様にして異なる配合比で調製した 真空紫外線励起型蛍光体を用いて輝度を測定した。すな わち、Znに対するMnのモル比(<math>Mn/Zn)を0. 05で一定として表3に示すSiに対するZnのモル比(Zn/Si)が異なる配合比で原料を適宜配合して真 空紫外線励起型蛍光体の粉末(試料 $1-(11)\sim1-(16)$)を得る。

【0051】 【表3】

| 試 料 | ZnO | S i O ₂ | MnCO, |
|--------|-----------------|--------------------|-----------------|
| 1-(11) | 117.2g(1.44mol) | 60.08g(1.00mol) | 8.3g(0.072mol) |
| 1-(12) | 125.4g(1.54mol) | 60.08g(1.00mol) | 8.8g(0.077mol) |
| 1-(13) | 133.5g(1.64mol) | 60.08g(1.00mol) | 9.4g(0.082mol) |
| 1-(14) | 141.6g(1.74mol) | 60.08g(1.00mol) | 10.0g(0.087mol) |
| 1-(15) | 149.8g(1.84mol) | 60.08g(1.00mol) | 10.6g(0.092mol) |
| 1-(16) | 157.9g(1.94mol) | 60.08g(1.00mol) | 11.1g(0.097mol) |

そして、上記表1および表2の実験と同様にして、25 4nmにピーク波長を有する紫外線および146nmに ピーク波長を有する真空紫外線を照射して輝度を測定し た。その結果を表4および図4に示す。なお、相対輝度

は、試料 1-(14)を100としたときの相対値である。 【0052】 【表4】

| Zn ₂ SiO ₄ :Mn | | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|------------|----------------------|----------------------|
| 試料 | Zn/Si | Mn/Zn | (Zn+Mn)/Si | 相対輝度 (%) 励起光254nn | 相対輝度 (%) 励起光146nm |
| 1-(11) | 1.44 | 0.05 | 1.51 | 99 | 92 |
| 1-(12) | 1.54 | 0.05 | 1.62 | 99 | 94 |
| 1-(13) | 1.64 | 0.05 | 1.72 | 100 | 99 |
| 1-(14) | 1.74 | 0.05 | 1.83 | 100 | 100 |
| 1-(15) | 1.84 | 0.05 | 1.93 | 100 | 99 |
| 1-(16) | 1.94 | 0.05 | 2.04 | 96 | 93 |

この表 4 および図 4 に示す結果から、Mn/Znが 0.05でも、254nmにピーク波長を有する紫外線を照射した場合では、Zn/Siが 1.74で最も輝度が高く、このZn/Siが 1.74に対する相対輝度も Zn/Siが 1.44から 1.84までの広い範囲でほぼ同等の輝度で発光した。そして、Zn/Siが 1.94から相対輝度が低下しはじめた。一方、146nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射した場合では、Zn/Siが 1.74で最も輝度が高いものの、ほぼ同等に発光するのは Zn/Siが 1.64から 1.84までの狭い範囲であった。なお、254nmにピーク波長を有する紫外線を照射した場合と同様に、Zn/Siが 1.94から相対輝度が低下しはじめた。

【0053】これら表2、表4、図3および図4に示す結果から、146nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射する場合では、高輝度が得られる配合の最適範囲が254nmにピーク波長を有する紫外線を照射する場

合より狭いことがわかる。これらのことから、実験で明らかとなった範囲であるZn/Siが例えば1.24以上1.94以下、より好ましくは1.64以上1.74以下で調合することが好ましいことがわかる。なお、Mn/Znが0.07より0.05に減少した場合、輝度のピーク位置がZn/Siが大きくなる傾向となった。【0054】(実験例2)次に、真空紫外線により高輝度が得られる一般式がZn2SiO4:Mnで表される真空紫外線励起型蛍光体におけるMnとZnとのモル比関係について検討する実験をした。

【0055】原料としては、実験例1と同様に、十分に 乾燥して恒量となった酸化亜鉛(2nO)粉末、酸化珪 素(SiO_2)粉末および炭酸マンガン($MnCO_3$) 粉末を用い、表5に示すように、実験例1において146nmにピーク波長を有する真空紫外線の照射により高 い輝度が得られた配合である $2n/Si\delta1$. 64に設 定してMn/Znが異なる配合比となるように配合し、 実験例1と同様に真空紫外線励起型蛍光体の粉末(試料2-(1)~2-(3))を得る。

【0056】 【表5】

| 試料 | ZnO | SiO, | Mnco. | Mn/Zn |
|-------|-----------------|----------------|-----------------|--------|
| 2-(1) | 133.5g(1.64mol) | 60.08g(1.0mol) | 9.4g(0.082mol) | 0.0500 |
| 2-(2) | 133.5g(1.64mol) | 60.08g(1.0mol) | 11.3g(0.098mol) | 0.0600 |
| 2-(3) | 133.5g(1.64mol) | 60.08g(1.0mol) | 13.2g(0.115mol) | 0.0700 |

そして、実験例1と同様にして、254nmにピーク波 長を有する紫外線および146nmにピーク波長を有す る真空紫外線を照射して輝度を測定した。その結果を表 6および図5に示す。

[0057]

【表6】

| | Zn₂SiO₄:Mn | | | | | |
|-------|------------|--------|------------|----------------------|----------------------|--|
| 試料 | Zn/Si | Mn/Zn | (Zn+Mn)/Si | 相対輝度 (%) 励起光254nm | 相対輝度 (%) 励起光146mm | |
| 2-(1) | 1.64 | 0.0500 | 1.722 | 94 | 100 | |
| 2-(2) | 1.64 | 0.0600 | 1.738 | . 96 | 98 | |
| 2-(3) | 1.64 | 0.0700 | 1.755 | 100 | 94 | |

この表 6 および図 5 に示す結果から、 2 5 4 nmにピーク波長を有する紫外線を照射した場合では、Mn/2nが大きくなるに従って輝度も高くなったが、 1 4 6 nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射した場合では、Mn/2nが大きくなるに従って輝度が低下した。

【0058】そして、実験例1において146nmにピーク波長を有する真空紫外線の照射により高い輝度が得

[0059]

【表7】

| ſ | 試 | 料 | ZnO | SiO ₂ | MnCO2 | Mn/Zn |
|---|--------------|-----|-----------------|------------------|-----------------|--------|
| Ī | 2-(| 11) | 141.6g(1.74mol) | 60.08g(1.0mol) | 9.5g(0.083mol) | 0.0475 |
| Ī | 2-(| 12) | 141.6g(1.74mol) | 60.08g(1.0mol) | 10.0g(0.087mol) | 0.0500 |
| | 2-(| 13) | 141.6g(1.74mol) | 60.08g(1.0mol) | 12.0g(0.104mol) | 0.0600 |
| | ζ <u>-</u> (| 14) | 141.6g(1.74mol) | 60,08g(1.0mol) | 140g(0, 122mol) | 0.0700 |

そして、実験例1と同様にして、254nmにピーク波 長を有する紫外線および146nmにピーク波長を有す る真空紫外線を照射して輝度を測定した。その結果を表

[0060]

【表8】

| Zn _e SiO ₄ :Mn | | | | | |
|--------------------------------------|-------|--------|------------|----------------------|----------------------|
| 試料 | Zn/Si | Mn/Zn | (Zn+Mn)/Si | 相対輝度 (%) 助起光254nm | 相対輝度 (%) 励起光146nm |
| 2-(11) | 1.74 | 0.0475 | 1.823 | 93 | 100 |
| 2-(12) | 1.74 | 0.0500 | 1.827 | 94 | 98 |
| 2-(13) | 1.74 | 0.0600 | 1.844 | 98 | 96 |
| 2-(14) | 1.74 | 0.0700 | 1.862 | 100 | 92 |

この表 8 および図 6 に示す結果から、上記表 5、表 6 および図 5 に示す実験と同様に、2 5 4 nmにピーク波長を有する紫外線を照射した場合ではMn/Znが大きくなるに従って輝度も高くなったが、1 4 6 nmにピーク波長を有する真空紫外線を照射した場合ではMn/Znが大きくなるに従って輝度が低下した。

【0061】これら表6ないし表8、図5および図6に示す実験結果から、例えば希ガス放電ランプや高負荷蛍

光フンプ、プラスマディスプレイパネルなどに使用され 真空紫外線により励起されて発光する $Zn_2SiO_4:$ Mnを主成分とした真空紫外線励起型蛍光体としては、 高輝度を得るために実験範囲ではMn/Znを小さい値 に設定する必要があることがわかる。

【0062】 (実験例3) 次に、一般式が2n2SiO 4:Mnで表される真空紫外線励起型蛍光体における残 光時間とMnおよび2nのモル比との関係について検討 する実験をした。

【0063】試料としては、実験例1で最も高輝度が得られた2n/Siが1.74に設定した実験例2の表7、表8および図6に示す実験で使用した真空紫外線励起型蛍光体の粉末(試料 $2-(11)\sim2-(14)$)を用いた。なお、得られた粉末の粒度は、D-50が2.2 μ mであった。

【0064】また、残光時間の測定は、試料を専用のホ

ルダに充填して真空紫外エキシマ光照射装置(ウシオ電機株式会社製)により146nmにピーク波長を有する真空紫外線を試料に照射する。そして、真空紫外線を遮光した後に残光時間を分光蛍光光度計(日立製作所株式会社製 商品名:F-4500)により測定した。その結果を表9および図7に示す。

[0065]

【表9】

| | | Zn ₂ SiO ₄ :1 | l'n | |
|--------|-------|-------------------------------------|------------|----------------|
| 試料 | Zn/Si | Mn/Zn | (Zn+Mn)/Si | 残光時間 〔msec〕 |
| 2-(11) | 1.74 | 0.0475 | 1.823 | 12 |
| 2-(12) | 1.74 | 0.0500 | 1.827 | 10 |
| 2-(13) | 1.74 | 0.0600 | 1.844 | 8 |
| 2-(14) | 1.74 | 0.0700 | 1.862 | 6 |

【0066】そして、この実験例3の実験結果と上述した実験例2の実験結果とから、146nmにピーク液長を有する真空紫外線を照射して励起した場合、Mn/Znが大きくなるに従って、輝度が低下する反面、残光時間が短くなり、高輝度化および短残光化の因子がMn濃度により相反することがわかる。このことから、特にプラズマディスプレイパネルなどの画像データを表示する表示装置に利用する場合、ある程度の高輝度が得られるとともに、表示される画像が不明瞭とならない短い残光時間となるには、Mn/Znが所定の範囲、例えば実験で明らかとなった範囲であるMn/Znが0.0475

以上0.07以下、好ましくは0.05以上0.07以 下で調合することが好ましいことがわかる。

【0067】 (実験例4) 次に、りん化合物により保護 した真空紫外線励起型蛍光体の輝度の変化状況について 実験した。

【0068】試料としては、実験例3で調製した2n/Siが1.74、Mn/Znが0.0475、D-50が2.2μmの真空紫外線励起型蛍光体の粉末(試料2-(11))を用いた。そして、この真空紫外線励起型蛍光体の粉末100gを蒸留水1000mlに投入して攪拌して分散し、リン酸(H₃PO₄)水溶液(関東化学株式会社製 H₃PO₄純度85%,比重1.7)を適宜添加し、再び攪拌して静置し、固形分を固液分離して乾燥し、表10に示すように添加するリン酸水溶液の量が異なる条件で各種リン酸処理した真空紫外線励起型蛍光体の粉末(試料4-(1)~4-(8))を得る。

[0069]

【表10】

| | H ₃ PO ₄ 水溶液 (ml) | H ₃ PO ₄ (g) | りん濃度 (質量%) |
|-------|---|------------------------------------|------------|
| 4-(1) | 0.26 | 0.376 | 0.119 |
| 4-(2) | 1.3 | 1.88 | 0.595 |
| 4-(3) | 2.6 | 3.76 | 1.19 |
| 4-(4) | 5.2 | 7.52 | 2.38 |
| 4-(5) | 7.8 | 11.28 | 3.57 |
| 4-(6) | 13.0 | 18.80 | 5.95 |
| 4-(7) | 18.2 | 26.32 | 8.33 |
| 4-(8) | 23.4 | 33.84 | 10.70 |

そして、リン酸処理前後の真空紫外線励起型蛍光体の粉末を、粉末X線回折装置(理学電機株式会社製 商品名:Rigaku Geigerflex, X線源; CuKα, 20kV-40mA, 走査速度; 2°/分)を用いて粉末X線回

折して粉体を定性した。そのX線回折チャートを図8に示す。なお、粉末X線回折は、リン酸処理前の真空紫外線励起型蛍光体の粉末(図8中(a))、リン酸処理後の真空紫外線励起型蛍光体の粉末(図8中(b))、お

よび、実験例3で真空紫外線励起型蛍光体の粉末を調製する際に使用した篩を用いて篩い分けにより通過しなかった粉末(図8(c))について測定した。

【0070】この図8に示すX線回折の結果、リン酸処理した粉末(b)には、処理前の粉末(a)であるZ n $_2$ S i O $_4$: Mnのピークの他に、りん化合物であるZ n $_3$ (PO_4) $_2$ ·4 H $_2$ Oが同定された。さらに、篩い分けにより通過しなかった粉末(c)には、Z n $_3$ (PO_4) $_2$ ·4 H $_2$ OおよびZ n $_3$ (PO_4) $_2$ ·2 H $_2$ Oが同定された。

【0071】そして、粉末を走査型電子顕微鏡により観察および定性した結果、 $Zn_2SiO_4:Mno粒子表面の一部に<math>Zn_3$ (PO_4) $_2\cdot 4H_2O$ および Zn_3 (PO_4) $_2\cdot 2H_2O$ が被覆形成されているとともに、 $Zn_2SiO_4:Mno粒子間に<math>Zn_3$ (PO_4) $_2\cdot 4H_2O$ および Zn_3 (PO_4) $_2\cdot 4H_2O$ および Zn_3 (PO_4) $_2\cdot 2H_2O$ の粒子が単独で存在していることが認められた。

【0072】これらのことから、リン酸処理により、 $2n_2SiO_4:Mn$ の粒子表面に $2n_3(PO_4)_2$ ・

 $4H_2O$ および $2n_3$ (PO_4) $_2\cdot 2H_2O$ の結晶が成長し、一部は粒子から剥離するなどして粉末粒子間に存在するものと考えられる。

【0073】そして、添加するリン酸水溶液の量が異なる条件で各種リン酸処理した真空紫外線励起型蛍光体の粉末を用いて、印刷してプラズマディスプレイパネルを作製し、連続放電によるパネル輝度の変化を測定した。その結果を表11および図9に示す。なお、パネル輝度の変化を輝度維持率[%]で比較評価した。ここで、輝度維持率は、

輝度維持率 [%] = (放電経過時間でのパネル輝度/初 期輝度) × 100

に基づいて算出した。また、比較試料として、リン酸処理しない真空紫外線励起型蛍光体の粉末を用いて同様に形成したプラズマディスプレイにより測定して輝度維持率を算出した。なお、図9では、試料4-(6), (7), (8)は、ほぼ同等の結果となったため、掲載しない。

[0074]

【表11】

| | | | ZngS | i04:Mn | | | | |
|------------|---------------|----------|------|--------------|------|------|------|------|
| Zn/Si=1.64 | | | | Mn/Zn=0.0475 | | | | |
| | 経過時間 (br) | 0 | 200 | 300 | 400 | 550 | 700 | 1000 |
| 試料 | 処理濃度 〔質量%〕 | 輝度維持率(%) | | | | | | |
| 4-(1) | 0.12 | 101.2 | 93.9 | 92.1 | 89.3 | 89.0 | 87.9 | 87.1 |
| 4-(2) | 0.60 | 99.7 | 94.8 | 93.3 | 91.9 | 91.2 | 90.8 | 89.7 |
| 4-(3) | 1.19 | 100.0 | 96.4 | 96.0 | 94.7 | 93.9 | 93.2 | 93.0 |
| 4-(4) | 2.38 | 100.3 | 98.1 | 97.7 | 96.8 | 96.1 | 95.6 | 95.2 |
| 4-(5) | 3.57 | 99.9 | 99.5 | 99.3 | 98.9 | 98.0 | 97.6 | 97.2 |
| 4-(6) | 5.95 | 100.1 | 99.6 | 99.2 | 99.1 | 98.3 | 98.0 | 97.5 |
| 4-(7) | 8.33 | 99.8 | 99.5 | 99.3 | 99.1 | 98.4 | 98.0 | 97.6 |
| 4-(8) | 10.69 | 99.6 | 99.6 | 99.3 | 99.0 | 98.6 | 97.9 | 97.5 |
| 4-(9) | 未処理 | 100.0 | 92.8 | 90.8 | 88.3 | 88.6 | 87.1 | 86.2 |

るものと考えられる。これらのことから、例えば実験で明らかとなった範囲である $P/Zn_2SiO_4:Mn$ が 0. 1 質量%以上 1 1 質量%以下、好ましくは輝度維持率が 1 0 0 0時間連続放電後でも 9 0 %以上を維持できる 1 . 2 質量%以上 1 1 質量%、より好ましくは材料コストの点から 1 . 2 質量%以上 6 質量%以下となる割合で調製することが好ましいことがわかる。

【0075】また、リン酸水溶液を接触させて $Z_{n_2}S_{iO_4}$: M_n の粒子表面にリン酸化合物を生成して被覆する他に、あらかじめ調製した Z_{n_3} (PO_4) $_2$ · $_2$ · $_2$ · $_2$ · $_2$ · $_3$ (PO_4) $_2$ · $_2$ · $_2$ · $_2$ · $_3$ · $_3$ · $_3$ · $_3$ · $_3$ · $_3$ · $_3$ · $_3$ · $_4$ · $_3$ · $_4$ · $_5$ · $_5$ · $_4$ · $_5$ ·

【0076】上述したように、Zn2SiO4:Mnの

Znに対するMnのモル比を0.0475以上0.07以下としたため、例えば希ガス放電ランプや高負荷蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネルなどに使用され発光させるために励起させる比較的波長の短い真空紫外線でも輝度が高く明瞭に緑色に発光し発光高効率および高演色性を向上できるとともに、残光時間を短くでき短残光性を向上できる。そして、特にプラズマディスプレイパネルなどの画像表示装置に利用する場合には、残光により表示画像が不明瞭となることなく、明るく明瞭な表示画像を得ることができる。

【0077】さらに、Siに対するZnのモル比を1. 24以上1.94以下、好ましくは1.64以上1.7 4以下とすることにより、波長が比較的短い真空紫外線 でも、より高輝度を得ることができる。

【0078】また、 $Zn_2SiO_4:Mno粉末粒子に$ リン酸水溶液を接触して表面の少なくとも一部にリン化合物である Zn_3 (PO_4) $_2\cdot 4H_2O$ および Zn_3 (PO_4) $_2\cdot 2H_2O$ を被覆形成するため、比較的波長が短い真空紫外線の照射や放電の際のイオン衝撃などから $Zn_2SiO_4:Mno粉末粒子を保護できるので、長期に亘って安定した高輝度を維持できる。$

【0079】なお、上記実施の形態において、Siに対するZnのモル比が1.24以上1.94以下に限られるものではない。

【0080】また、リン酸水溶液を接触させてリン酸処理しなくてもよく、リン酸水溶液に限らず他のいずれのりん化合物を用いてもよい。

【0081】さらに、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の粒子表面にりん化合物を被穫形成する場合に限らず、りん化合物の粉末を混合して $Zn_2SiO_4:Mn$ の粒子間にりん化合物の粒子が混在する状態としたり、被覆形成するとともに $Zn_2SiO_4:Mn$ の粒子間にりん化合物の粒子が混在する状態としてもよい。

【0082】そして、9ん化合物は、 Zn_2SiO_4 : Mnの粉末をリン酸水溶液と接触させる場合に限らず、リン化合物を例えば蒸着や析出などにより直接被覆形成させてもよい。

【0083】さらに、希ガス放電ランプや高負荷蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネルなどに限らず、真空 紫外線を照射することにより励起して発光させるいずれ のものにも適用できる。

[0084]

【発明の効果】請求項1記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、Znに対するMnのモル比が0.0475以上0.07以下とするため、波長が比較的短い真空紫外線でも、高輝度および短残光性を得ることができる。

【0085】請求項2記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、Znに対するMnのモル比が0.0475以上0.07以下の割合となるように、亜鉛化合物、珪素化合物およびマンガン化合物を主原料として反応させるた

め、波長が比較的短い真空紫外線でも、高輝度および短 残光性を得ることができる。

【0086】請求項3記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、Siに対するZnのモル比を1.24以上1.94以下とするため、波長が比較的短い真空紫外線でも、より高輝度を得ることができる。

【0087】請求項4記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1または2記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、Siに対するZnのモル比が1.24以上1.94以下の割合で亜鉛化合物および珪素化合物を配合するため、波長が比較的短い真空紫外線でも、より高輝度を得ることができる。

【0088】請求項5記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1ないし4いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、リン酸を接触させるため、表面にりん化合物が被覆形成され、比較的波長が短い真空紫外線の照射や放電の際のイオン衝撃などから保護されることにより長期に亙る安定した高輝度を容易に維持できる。

【0089】請求項6記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1ないし5いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、表面にりん化合物を被覆形成するため、比較的波長が短い真空紫外線の照射や放電の際のイオン衝撃などから保護され、長期に亘って安定した高輝度を維持できる。

【0090】請求項7記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項1ないし6いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、りん化合物を混合することにより、比較的波長が短い真空紫外線の照射や放電の際のイオン衝撃などから保護され、長期に亘って安定した高輝度を維持できる。

【0091】請求項8記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項6または7記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、 Zn_3 (PO_4) $_2$ · nH_2O (n: 自然数)を主成分とするりん化合物を用いるため、 Zn_2SiO_4 : Mnの発光特性を低下することなく長期に耳る安定した高輝度を容易に維持できる。

【0092】請求項9記載の真空紫外線励起型蛍光体によれば、請求項5ないし8いずれか一記載の真空紫外線励起型蛍光体の効果に加え、PとしてZn $_2$ SiO $_4$: Mnに対して0.1質量%以上11質量%以下の割合とするため、輝度を低下することなく長期に亘る安定した高輝度を確実に維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における真空紫外線励起型蛍光体を製造する工程を示すフローチャートである。 【図2】同上真空紫外線励起型蛍光体の粉末の粒度を示すグラフである。

【図3】同上Zn2SiO4:MnのZnおよびSiの

モル比と発光輝度との関係を示すグラフである。

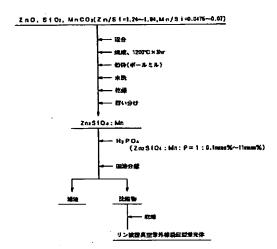
【図4】同上Zn₂SiO₄:MnのZnおよびSiの モル比と発光輝度との関係を示すグラフである。

【図5】同上Zn₂SiO₄:MnのMnおよびZnの モル比と発光輝度との関係を示すグラフである。

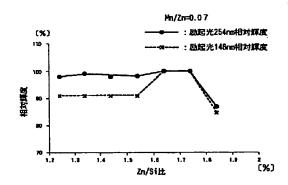
【図 6 】同上Z n_2 S i O_4 : M n o M n およびZ n o モル比と発光輝度との関係を示すグラフである。

【図7】同上Zn2SiO4:MnのMnおよびZnの

[図1]



[図3]



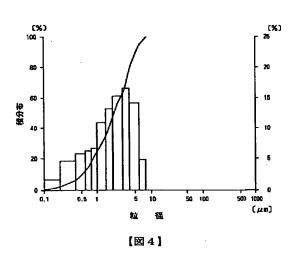
モル比と残光時間との関係を示すグラフである。

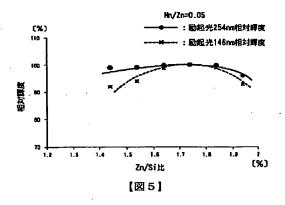
【図8】同上真空紫外線励起型蛍光体の粉末X線回折の 結果を示すグラフである。

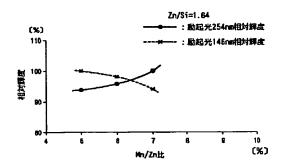
- (a) リン酸処理前のZn₂SiO₄:Mn粉末
- (b) リン酸処理後のZn₂SiO₄:Mn粉末
- (c) リン酸処理後に篩を通過しなかった粉末

【図9】同上 $Z n_2 S i O_4 : Mn$ に対するPの割合と輝度維持率との関係を示すグラフである。

【図2】

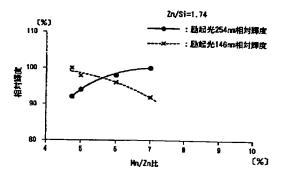


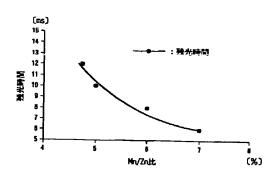




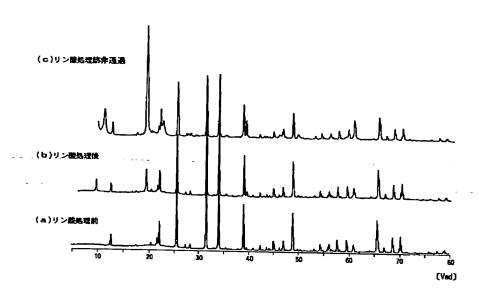
【図6】

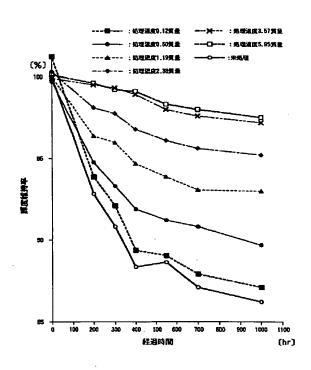
【図7】





【図8】





フロントページの続き

(72)発明者 青木 恭 東京都杉並区上荻 1 - 15 - 1 丸三ピル 根本特殊化学株式会社内 Fターム(参考) 4H001 CA07 CC03 CC12 XA08 XA14 XA30 YA25 5C040 GG08 KB28 MA03 THIS PAGE BLANK (USPTO)